

**JP5301980**

**Patent number:** JP5301980  
**Publication date:** 1993-11-16  
**Inventor:** HONDA NOBUYUKI  
**Applicant:** TOSHIBA CHEM CORP  
**Classification:**  
- **International:** C08J5/24; B29B11/16; B29B15/10; H05K1/03;  
B29C67/00; B29K63/00; B29K105/08; B29L31/34;  
C08L63/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19920132048 19920424  
**Priority number(s):** JP19920132048 19920424

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP5301980**

**PURPOSE:** To obtain the subject prepreg having excellent heat resistance, moisture resistance, flame retardance, migration and impregnating properties by impregnating varnish of a specific epoxy resin into a glass substrate, drying and reacting. **CONSTITUTION:** (A) A bisphenol A type epoxy resin is blended with (B) a novolak type epoxy resin, (C) tetrabromobisphenol A and (D) a phenol novolak resin as essential components in the ratio of the component C based on the whole resin components A to D of 25-50wt.%. A glass substrate is impregnated with varnish of the epoxy resin composition and the component A is reacted with the components B and C to give the objective prepreg.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301980

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24	C F C	7188-4F		
B 2 9 B 11/16		7722-4F		
15/10		7722-4F		
H 0 5 K 1/03		D 7011-4E		
// B 2 9 K 63:00				

審査請求 有 請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-132048	(71)出願人	390022415 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号
(22)出願日	平成4年(1992)4月24日	(72)発明者	本田 信行 神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東 芝ケミカル株式会社千鳥町工場内
		(74)代理人	弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 印刷配線板用プリブレグ

## (57)【要約】

【構成】 本発明は、(A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) テトラブロムビスフェノールA及び(D) フェノールノボラック樹脂を必須成分とし、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して(C)を25~50重量%の割合で含有するとともに、ガラス基材にワニスを含浸・乾燥させる工程において(A)及び(B)と(C)とを反応させてなることを特徴とする印刷配線板用プリブレグである。

【効果】 本発明によれば、プリブレグの耐熱性、耐湿性、難燃性と層間結合力、マイグレーション性、含浸性を両立させることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) テトラブロムビスフェノールA及び(D) フェノールノボラック樹脂を必須成分とし、樹脂成分全体 [(A)+(B)+(C)+(D)] に対して (C) のテトラブロムビスフェノールAを25~50重量%の割合で含有するとともに、ガラス基材に上記エポキシ樹脂組成物のワニスを含浸・乾燥させる工程において (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び (B) ノボラック型エポキシ樹脂と (C) テトラブロムビスフェノールAとを反応させてなることを特徴とする印刷配線板用プリプレグ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、耐湿性、層間結合力、マイグレーション性、含浸性、難燃性等に優れた印刷配線板用プリプレグに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 印刷配線板用工エポキシ樹脂の硬化剤には、従来よりアミン系のものとフェノール系のものとが利用されている。フェノール系はアミン系に比べて耐熱性、耐湿性、マイグレーション性に優れているが、層間結合力、含浸性に劣る欠点がある。分子量が大きいフェノールノボラック樹脂を使用すると耐熱性、耐湿性に優れているが、層間結合力、含浸性が著しく低下する一方、分子量が小さいと層間結合力、含浸性が向上するものの、耐熱性、耐湿性が著しく低下する。従って、硬化剤として使用するフェノールノボラック樹脂の分子量の調整によって、この相反する特性を両立させることは大変困難であった。

【0003】 また、従来は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロムビスフェノールAとを予め反応させて得られる臭素化エポキシ樹脂を、主樹脂として使用している。このため、テトラブロムビスフェノールAの含有量が多ければ高分子化し、臭素含有率が高くなつて難燃性が向上する反面、含浸性が低下する。逆に、テトラブロムビスフェノールAの含有量が少なければ低分子化し、含浸性がよくなるものの臭素含有率が低下して難燃性に劣り、含浸性と難燃性の特性をバランスよく調整することが困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、耐熱性、耐湿性、層間結合力、マイグレーション性、含浸性、難燃性に優れ、これらの特性バランスがよく、しかもコストダウンにも寄与する印刷配線板用プリプレグを提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究をすすめた結果、プリプレグ製

10

20

30

30

40

50

2

造時に特定樹脂成分を反応させることによって、上記目的が達成できることを見いだし、本発明を完成したものである。

【0006】 即ち、本発明は、(A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) テトラブロムビスフェノールA及び(D) フェノールノボラック樹脂を必須成分とし、樹脂成分全体 [(A)+(B)+(C)+(D)] に対して (C) のテトラブロムビスフェノールAを25~50重量%の割合で含有するとともに、ガラス基材に上記エポキシ樹脂組成物のワニスを含浸・乾燥させる工程において (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び (B) ノボラック型エポキシ樹脂と (C) テトラブロムビスフェノールAとを反応させてなることを特徴とする印刷配線板用プリプレグである。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 本発明に用いるエポキシ樹脂ワニスは、(A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) テトラブロムビスフェノールA及び(D) フェノールノボラック樹脂を必須成分としてなるものである。

【0009】 エポキシ樹脂ワニスの成分である(A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が170~340であればよく、特に制限はなく広く使用することができる。そしてこれらのビスフェノールA型エポキシ樹脂は、単独または2種以上混合して使用することができる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、一般にエポキシ当量が170以上であり、また340を超えると含浸性が低下し好ましくない。

【0010】 エポキシ樹脂ワニスの成分である(B) ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノール型、クレゾール型、ビスフェノールA型等のものが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0011】 また、エポキシ樹脂ワニスの成分である(C) テトラブロムビスフェノールAの配合量は樹脂成分全体 [(A)+(B)+(C)+(D)] に対して25~50重量%の割合で含有することが望ましい。テトラブロムビスフェノールAの配合割合が25重量%未満では、十分な難燃性、層間結合力が得られず、また50重量%を超えると耐熱性、耐湿性が低下し好ましくない。

【0012】 さらに、エポキシ樹脂ワニスの成分である(D) フェノールノボラック樹脂としては、フェノール型、アルキル変性フェノール型、ビスフェノールA型等のものが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0013】 本発明のプリプレグは、以上の各成分を予め反応させて樹脂組成物としたものをガラス基材に塗布・含浸・乾燥させて得るものではなく、上述した各成分を必須成分とするエポキシ樹脂ワニスを、ガラス基材に

含浸・乾燥させる工程で(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び(B)ノボラック型エポキシ樹脂と(C)テトラプロムビスフェノールAとを反応させてプリブレグをつくるものである。

【0014】本発明に用いるガラス基材は、通常ガラスエポキシ鋼張積層板に使用されるものであれば特に制限はなく、ガラス織布、ガラス不織布等が広く一般に使用することができる。

【0015】

【作用】本発明は、エポキシ樹脂ワニスを、ガラス基材に含浸・乾燥させる工程で(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び(B)ノボラック型エポキシ樹脂と(C)テトラプロムビスフェノールAとを反応させてプリブレグをつくることを特徴としている。従来、積層用の樹脂組成物は、エポキシ樹脂と2価ビスフェノールAを反応釜中で反応させて高分子化した後、ガラス基材に塗布・含浸・乾燥させてプリブレグを製造していた。これに対して、本発明では反応前の低分子の各成分をそのまま塗布してガラスクロス等への含浸性を改善し、またプリブレグ製造時に各成分の反応を進めることにより、エポキシ樹脂とテトラプロムビスフェノールAと硬化剤間での競争反応をコントロールして、層間結合力を改善し、従来の特徴である耐熱性、耐湿性、マイグレーション性も維持させた印刷配線板用プリブレグを製造することができたものである。

【0016】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、「部」とは「重量部」を意味する。

【0017】実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187)173部、クレゾール型ノボラックエポキシ樹脂(エポキシ当量210、 固形分70重量%)43部、テトラプロムビスフェノールA97部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂(水酸基価118、 固形分70重量%)120部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびメチルセロソルブを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0018】実施例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187)150部、ビスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂(エポキシ当量203、 固形分70重量%)62部、テトラプロムビスフェノールA100部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂108部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびメチルセロソルブを加えて樹脂固形分65重

量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0019】実施例1、2で調製したエポキシ樹脂ワニスを、エポキシシランで表面処理した厚さ0.18mmのガラス基材に含浸・塗布し、160℃の温度で乾燥してエポキシ樹脂とテトラプロムビスフェノールとを反応させて、樹脂分43重量%の印刷配線板用プリブレグを製造した。

【0020】比較例1

臭素化工エポキシ樹脂(エポキシ当量490、 臭素含有率21.5%、 固形分75重量%)340部、ビスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂62部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂108部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびメチルセロソルブを加えて樹脂固形分65重量%エポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0021】比較例2

臭素化工エポキシ樹脂340部、ビスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂62部、ジシアジアミド7.7部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびジメチルホルムアミドを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0022】比較例1～2で調製したエポキシ樹脂ワニスを、エポキシシランで表面処理した厚さ0.18mmのガラス基材に含浸・塗布し、160℃の温度で乾燥して樹脂分43重量%の印刷配線板用プリブレグを製造した。

【0023】実施例1～2および比較例1～2で得た印刷配線板用プリブレグを8枚重ね合わせ、さらにその両側に厚さ18μmの銅箔を重ね合わせ、温度170℃、圧力40kg/cm<sup>2</sup>で90分間、加熱加圧一体に成形して、板厚1.6mmの銅張積層板を製造した。プリブレグ、銅張積層板について、プリブレグの外観、難燃性、引剥がし強さ、層間結合力、半田耐熱性、耐ミーザリング性を試験したので、その結果を表1に示した。これらの試験は、次のようにして行った。

【0024】難燃性はUL-94に基づいて試験した。引剥がし強さは、18μmの銅箔を用いてJIS-C-6481に準拠して試験した。層間結合力は、幅1cmに切断した後、プリブレグ間の接着強度をJIS-C-6481に準拠して試験した。半田耐熱性は、260℃の半田浴上に表1に示した各時間浮かべ、フクレの有無を試験した。耐ミーザリング性の試験は、120℃、2気圧の水蒸気中で表1に示した各時間処理した後、260℃の半田浴中に30秒間浸漬し、フクレの有無を試験した。本発明は、いずれの特性についても優れており、本発明の効果を確認することができた。

【0025】

【表1】

特性	例		実施例		比較例	
	1	2	1	2	1	2
プリブレグの外観	良好	良好	含浸ムラ有り	良好		
難燃性 [UL-94]	V-0	V-0	V-0	V-0		
引剥がし強さ (kgf/mm)	1.55	1.55	1.40	1.60		
層間結合力 (kgf/mm)	2.0	2.0	1.2	2.2<		
半田耐熱性*						
5分間	◎	◎	◎	◎		
10分間	◎	◎	◎	◎		
15分間	◎	◎	◎	○		
20分間	◎	◎	◎	×		
耐ミーゼリング性*						
2時間	◎	◎	◎	◎		
3時間	◎	◎	◎	○		
4時間	◎	◎	◎	△		
5時間	◎	◎	◎	×		

\* : ◎…皆無、○…一部有り、△…大部有り、×…全部有り。

【0026】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明の印刷配線板用プリブレグは、耐熱性、耐温

性、層間結合力、マイグレーション性、難燃性、含浸性に優れた特性バランスがよいもので、コストダウンにも寄与でき、信頼性の高いものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:08

4F

B 2 9 L 31:34

8830-4 J

C 0 8 L 63:00

BEST AVAILABLE COPY